



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08K 3/08, B32B 27/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/10174 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Mai 1993 (27.05.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02546 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1992 (06.11.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 37 139.9 12. November 1991 (12.11.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/ DE]; Glasuritstraße 1, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KRAUSE, Siegfried [DE/ DE]; Auf der Woort 19, D-4400 Münster (DE). KIRIA- ZIS, Leonidas [DE/DE]; Scharnhorststraße 49 a, D-4400 Münster (DE).	(74) Anwalt: MÜNCH, Volker; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE). (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, NO, US, europäisches Pa- tent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen.	
(54) Title: THERMOPLASTIC SHEET CONTAINING INORGANIC FILLERS, METAL/PLASTIC COMPOSITES CON- TAINING INORGANIC FILLERS, AND METHODS OF PRODUCING THE SHEET AND COMPOSITES (54) Bezeichnung: ANORGANISCHE FÜLLSTOFFE ENTHALTENDE THERMOPLASTISCHE KUNSTSTOFFFOLIE, ANORGANISCHE FÜLLSTOFFE ENTHALTENDER METALL-KUNSTSTOFF-VERBUND SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG (57) Abstract <p>The invention concerns a thermoplastic sheet containing at least 0.1 % by wt., preferably 0.5 to 6 % by wt., relative to the total weight of the plastic/filler mixture, of one or more metal powders selected from the group comprising aluminium powder, magnesium powder, zinc powder and manganese powder. The invention also concerns metal/plastic composites containing these metal powders and methods of producing the thermoplastic sheet and metal/plastic composites. The sheet and composites are suitable for use in the manufacture of packing containers.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Kunststoffolien, die mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthalten. Die Erfindung betrifft ebenfalls Metall-Kunststoff-Verbunde, die diese Metallpulver enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Kunststoffolien und der Metall-Kunststoff-Verbunde. Die Kunststoffolien und die Metall-Kunststoff-Verbunde werden zur Herstellung von Verpackungsbehältern verwendet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritunien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MI	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

1

1

5

10 Anorganische Füllstoffe enthaltende thermoplastische
Kunststoffolie, anorganische Füllstoffe enthaltender
Metall-Kunststoff-Verbund sowie Verfahren zur Herstel-
lung

15 Die vorliegende Erfindung betrifft anorganische Füll-
stoffe enthaltende thermoplastische Kunststoffolien
sowie anorganische Füllstoffe enthaltende Metall-
Kunststoff-Verbunde sowie Verfahren zu deren Herstel-
lung.

20 Zur Herstellung einer Dose oder eines Verschlusses
für den Einsatz als Verpackungsmaterial, insbesondere
für die Verpackung von Lebensmitteln, werden Bleche
aus Weißblech, chromatiertem Stahl wie ECCS (electro-
lytic chromium-coated steel) und Aluminium in Ta-
fel- oder Bandform beschichtet. Die Lackschicht wirkt
25 als Schutzschicht, um das Metall vor dem Angriff des
Füllgutes und daraus resultierender Korrosion einer-
seits zu schützen und um andererseits eine Beeinflus-
sung des Füllgutes durch Korrosionsprodukte des Metal-
les zu verhindern. Selbstverständlich darf es auch
30 durch die Lackschicht selbst, etwa durch herausge-
löste Lackbestandteile, zu keiner Beeinflussung bzw.
Beeinträchtigung des Füllgutes kommen, weder bei der

35

1 im Anschluß an die Abfüllung durchgeführte Sterilisierung des Füllgutes noch bei der anschließenden Lagerung der verpackten Güter, insbesondere Lebensmittel.

5 Weiterhin müssen die Lacke derart aufgebaut sein, daß sie den bei der Weiterverarbeitung der beschichteten Bleche zu Dosen oder Verschlüssen auftretenden mechanischen Beanspruchungen, etwa beim Verformen, Stanzen, Bördeln, Sicken u.ä., standhalten.

10 Als vorteilhaftes Verfahren für die Beschichtung von Blechen, die insbesondere zur Herstellung von Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden, hat sich die Folienbeschichtung von Metallblechen erwiesen. So ist beispielsweise in der DE-OS 3128641 ein Verfahren zur Herstellung von Laminaten für Lebensmittelverpackungen beschrieben, bei dem das Metallblech und ein thermoplastischer Harzfilm zusammen mit einem zwischen diesen Schichten angeordneten Klebstoff auf Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polyolefins auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Klebstoffes aufgeheizt und dann unter Anwendung von Druck zusammen abgekühlt werden, wodurch der Metall-Kunststoff-Verbund hergestellt wird.

20 Weiterhin sind auch aus der DE-OS 2912023, der GB-A-2027391 und der EP-B-31701 Lamine und aus diesen Laminaten hergestellte Lebensmittelverpackungsbehälter, insbesondere Beutel, bekannt.

30 Aus der EP-A-4633 sind opake Folien aus thermoplastischem, organischem Kunststoff bekannt, die durch biaxiales Strecken orientiert sind und 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des polymeren Kunststoffs, anorganische Teilchen, wie z.B. Titandioxid, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid, enthalten. Die anorganischen Teilchen führen zu dem opaken Aussehen der Kunststofffolien.

1 Die EP-A-199 228 schließlich betrifft Verbundfolien,
die zwei mit Klebstoff verbundene Kunststofffilme ent-
halten, wobei mindestens einer der beiden Filme an
5 seiner Innenfläche mit einer Metallschicht versehen
ist und wobei einer der beiden Kunststofffilme ein opa-
kes Aussehen hat durch Mikrohohlräume im Film, die
durch anorganische Füllstoffe, wie Sulfate, Carbona-
te, Silicate, Oxide gebildet werden. Die Verbundfolie
10 wird empfohlen zur Verpackung von oxidationsempfind-
lichen Lebens- und Genußmitteln. Der opake Kunst-
stofffilm, der im wesentlichen aus Kunststoff als
Hauptkomponente und Füllstoff besteht, wird biaxial
gestreckt. Der transparente Kunststofffilm wird eben-
falls bevorzugt gestreckt.
15

Diese Kunststofffolien haben in nicht-biaxial-gestreck-
tem Zustand schlechte Barriere-Eigenschaften, d.h.
die Kunststofffolien sind Wasserdampf-, Säure- und all-
gemein gasdurchlässig. Bei der Sterilisation von Kon-
servendosen treten infolgedessen unerwünschte Korro-
sionserscheinungen auf, z.B. sichtbare Metallsul-
fiddbildungen an der Dose.
20

25 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Auf-
gabe bestand darin, Kunststofffolien zu entwickeln,
die zur Verpackung von oxidationsempfindlichen Lebens-
mitteln geeignet sind und die nicht unbedingt biaxial
gestreckt werden müssen, um gute Barriere-Eigenschaf-
30 ten zu erreichen. Aus diesen Kunststofffolien sollten
sich Metall-Kunststoff-Verbunde herstellen lassen,
die ebenfalls ausgezeichnete Barriere-Eigenschaften
aufweisen sollten, vor allem hinsichtlich UV-Durch-
lässigkeit, Wasserdampf-Durchlässigkeit und Gasdurch-
lässigkeit sowie insbesondere Sulfiddurchlässigkeit.
35

1 Die Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch eine anorganische Füllstoffe enthaltende thermoplastische Kunststoffolie, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Folie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5
5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.

10 Die erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Kunststoffe umfassen Polyolefine, Polyamide, Polyester, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyurethane und Polycarbonate jeweils in Form einer Folie oder eines Films. Sie umfassen auch zusammengesetzte Folien und Filme (Verbundfolie und -filme),
15 die beispielsweise erhalten werden durch gemeinsames Extrudieren von mindestens zwei der obengenannten Polymeren. Die bevorzugte thermoplastische Folie oder der bevorzugte thermoplastische Film umfaßt bevorzugt eine Folie oder einen Film aus einem Polyolefin, Polyester oder Polyamid. Derartige Folien und Filme sind bekannt und in einer Vielzahl auf dem Markt erhältlich.

25 Derartige Polyolefinfolien werden nach bekannten Verfahren (Blasverfahren, Chill-roll Verfahren etc.) aus Granulaten von Homopolymeren des Ethylens und Propylens sowie Copolymeren gefertigt. Zu nennen sind Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD), mittlerer Dichte (PE-MD), hoher Dichte (PE-HD), linear low und linear
30 very low density Polyethylen (PE-LLD, PE-VLD), Polypropylen, dessen Copolymere mit Ethylen sowie die Copolymeren des Ethylens mit einem oder mehreren Comonomeren aus den Gruppen der Vinylester, Vinylalkylether, ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen,
35 Anhydriden und Estern.

1 Diese Polyolefine sind beispielsweise unter den fol-
genden Markennamen im Handel erhältlich:
Escorene[®], Lupolen[®], Lotader[®], Lacqtene[®], Orevac[®],
5 Lucalen[®], Dowlax[®], Primacor[®], Surlyn[®], Admer[®],
Novatec[®], Sclair[®], Stamylan[®] u.a.

Beispiele für als thermoplastische Kunststoffe geeig-
nete Polyamide sind Polyamid 6 (Polyamid hergestellt
aus ϵ -Aminocaprinsäure), Polyamid 6,6 (Polyamid her-
10 gestellt aus Hexamethyldiamin und Sebacinsäure), Po-
lyamid 66,6 (Mischpolyamid, das aus Polyamid 6 und Po-
lyamid 6,6 besteht), Polyamid 11 (Polyamid herge-
stellt aus ω -Aminoundecansäure) und Polyamid 12 (Po-
lyamid hergestellt aus ω -Aminolaurinsäure oder aus
15 Lauryllactam). Beispiele für Handelsprodukte sind Gri-
lon[®], Sniamid[®] und Ultramid[®].

Bevorzugt eingesetzte Polyester sind Polyethylen-
terephthalat, Polybutylenterephthalat sowie Polyester
20 auf Basis von Terephthalsäure, Ethylen- und Butylen-
glykol. Geeignet sind aber auch andere Polyester auf
Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthal-
säure und verschiedener Polyole wie z.B. Polyethylen-
glykol und Polytetramethylenglykole unterschiedlichen
25 Polymerisationsgrades.

Beispiele für geeignete Handelsprodukte sind Hosta-
phan[®], Melinex[®], Hostadur[®] und Ultradur[®].

30 Ein Beispiel für ein geeignetes Handelsprodukt auf Po-
lyurethanbasis ist Elastolan[®] der Firma BASF AG.

Die thermoplastischen Kunststofffolien enthalten anmel-
dungsgemäß mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Ge-
35 samtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füll-

1 stoff, der metallischen Pulver. Bevorzugt ist ein Ge-
halt von 0,5 bis 6 Gew.-% Metallpulver, bezogen auf
das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und
5 Füllstoff. Je nach Anwendungszweck können auch Gehal-
te von mehr als 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge-
wicht der Mischung von Kunststoff und metallischem
Füllstoff, sinnvoll sein. Im allgemeinen reichen je-
doch Gehalte bis 6 Gew.-% aus.

10 Bevorzugt wird als metallisches Pulver Aluminiumpul-
ver eingesetzt. Das Aluminiumpulver ist beispielswei-
se erhältlich unter der Bezeichnung "Aluminiumpulver
Glanzschliff Lotos Vollton" (Eckart-Werke). Vorzugs-
15 weise liegt die mittlere Teilchengröße des Aluminium-
pulvers sowie der anderen Metallpulver im Bereich von
5 bis 20 μm , jedoch sind auch Abweichungen möglich.

20 Die Kunststofffolien können auch zweckmäßige Additive,
wie Gleitmittel, Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmen-
te, Antistatica, Antiblockmittel und dergleichen in
einer jeweils wirksamen Menge enthalten.

25 Die Erfindung betrifft auch das Verfahren zur Herstel-
lung der die Metallpulver enthaltenden thermoplasti-
schen Kunststofffolien. Dabei wird der thermoplasti-
sche Kunststoff mit dem Metallpulver vermischt und zu
einer Kunststoffolie extrudiert. Die Extrusion von
Kunststoffen ist ein wohlbekanntes Verfahren. Bei den
30 Arbeiten mit den Metallpulvern ist Sorgfalt geboten
hinsichtlich der bestehenden Explosionsgefahren. Es
ist vorteilhaft, das Metallpulver durch Seitenbe-
schickung des Extruders in die Kunststoffschmelze ein-
zuführen. Je nach der Menge an eingesetztem Metallpul-
35 ver ist es aus Sicherheitsgründen ratsam, eine Entga-
sung des Extruders vorzunehmen. Vorzugsweise werden

1 Doppelschneckenextruder verwendet. Es ist bevorzugt,
eine mehrstufige Extrusion zur Herstellung der Kunst-
stofffolien durchzuführen, wobei in der ersten Extrusion-
5 stufe das Metallpulver zusammen mit einem Teil
des Kunststoffes unter Herstellung einer Folie mit ei-
nem hohen Metallpulveranteil extrudiert wird und in
der zweiten Stufe das aus der Folie erhaltene Granu-
lat mit weiterem thermoplastischen Kunststoff extru-
diert wird. Auf diese Weise wird eine bessere Homoge-
10 nisierung der Mischung aus Kunststoff und Metallpul-
ver erreicht.

Die Dicke der Metallpulver enthaltenden thermoplasti-
schen Kunststofffilme beträgt im allgemeinen 15 bis
15 200 μm , vorzugsweise 20 bis 100 μm .

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls anorgani-
sche Füllstoffe enthaltende Metall-Kunststoff-Verbun-
de, die dadurch gekennzeichnet sind, daß mit einem
20 Metallblech verbundene thermoplastische Kunststofffo-
lien mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis
6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung
von Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer
metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver,
25 Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver,
enthalten.

Die metallischen Pulver können aber auch in der Haft-
vermittlerschicht oder in der zwischen der Kunststoff-
30 folie und dem Metallblech angeordneten Klebeschicht
enthalten sein. So betrifft die vorliegende Erfindung
auch Metall-Kunststoff-Verbunde, die dadurch gekenn-
zeichnet sind, daß eine thermoplastische
Kunststoffolie mit einem Metallblech verbindende
35 Haftvermittlerschicht mindestens 0,1 Gew.-%,

- 1 bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das
Gesamtgewicht der Mischung von Haftvermittler und
Füllstoff, eines oder mehrerer der zuvor genannten
5 metallischen Pulver enthält. Weiterhin betrifft die
vorliegende Erfindung Metall-Kunststoff-Verbunde, die
dadurch gekennzeichnet sind, daß eine zwischen einem
Metallblech und einer Kunststoffolie angeordnete
Klebeschicht mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis
10 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung
von Füllstoff und dem Festkörpergewicht der
Klebeschicht, der zuvor genannten metallischen Pulver
enthält.
- 15 Die mittlere Teilchengröße der Metallpulver liegt be-
vorzugt im Bereich von 5 bis 20 μm . Bevorzugt wird
als Metallpulver Aluminiumpulver eingesetzt. Ein
geeignetes Al-Pulver ist beispielsweise unter der
Bezeichnung "Aluminiumpulver Glanzschliff Lotos
20 Vollton" erhältlich (Eckart-Werke).
- Zur Herstellung der beschichteten Metallbleche geeig-
net sind Bleche einer Stärke von 0,04 bis 1 mm aus
Schwarzblech, Weißblech, Aluminium und verschiedenen
25 Eisenlegierungen, die ggf. mit einer Passivierungs-
schicht auf Basis von Nickel-, Chrom- und Zinkverbin-
dungen versehen sind. Je nach Verwendungszweck sind
auch Stärken von mehr als 1 mm geeignet.
- 30 Die erfindungsgemäß als Deckschicht verwendeten ther-
moplastischen Harzfolien oder -filme umfassen Polyole-
fine, Polyamide, Polyester, Polyvinylchlorid, Polyvi-
nylidenchlorid, Polyurethane und Polycarbonate je-
weils in Form einer Folie oder eines Films. Sie umfas-
35 sen auch zusammengesetzte Folien und Filme (Verbundfo-
lie und -filme), die beispielsweise erhalten werden

1

durch gemeinsames Extrudieren von mindestens zwei der obengenannten Polymeren. Die bevorzugte thermoplastische Folie oder der bevorzugte thermoplastische Film, die (der) die innerste Schicht (dies ist die mit den Füllgütern in Kontakt stehende Schicht) der Metall-Verbunde darstellt, umfaßt bevorzugt eine Folie oder einen Film aus einem Polyolefin, Polyester oder Polyamid. Derartige Folien und Filme sind bekannt und in eine Vielzahl auf dem Markt erhältlich.

10

Derartige Polyolefinfolien werden nach bekannten Verfahren (Blasverfahren, Chill-roll Verfahren etc.) aus Granulaten von Homopolymeren des Ethylens und Propylens sowie Copolymeren gefertigt. Zu nennen sind Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD), mittlerer Dichte (PE-MD), hoher Dichte (PE-HD), linear low und linear very low density Polyethylen (PE-LLD, PE-VLD), Polypropylen, dessen Copolymere mit Ethylen sowie die Copolymeren aus Ethylen mit einem oder mehrerer Comonomeren aus den Gruppen der Vinylester, Vinylalkylether, ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen, Anhydriden und Estern.

15

20

25

Diese Polyolefine sind beispielsweise unter den folgenden Markennamen im Handel erhältlich:

30

Escorene[®], Lupolen[®], Lotader[®], Lacqtene[®], Orevac[®], Lucalen[®], Dowlex[®], Primacor[®], Surlyn[®], Admer[®], Novatec[®], Sclair[®], Stamylan[®] u.a.

35

Beispiele für als Deckschicht geeignete Polyamide sind Polyamid 6 (Polyamid hergestellt aus ϵ -Aminocapronsäure), Polyamid 6,6 (Polyamid hergestellt aus Hexamethyldiamin und Sebacinsäure), Polyamid 66,6 (Mischpolyamid, das aus Polyamid 6 und Polyamid 6,6

1 besteht), Polyamid 11 (Polyamid hergestellt
aus ω -Aminoundecansäure) und Polyamid 12 (Polyamid
hergestellt aus ω -Aminolaurinsäure oder aus Lauryl-
lactam). Beispiele für Handelsprodukte sind Grilon[®],
5 Sniamid[®] und Ultramid[®].

Bevorzugt eingesetzte Polyester sind Polyethylenter-
ephthalat, Polybutylenterephthalat sowie Polyester
auf Basis von Terephthalsäure, Ethylen- und Butylen-
10 glykol. Geeignet sind aber auch andere Polyester auf
Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthal-
säure und verschiedener Polyole wie z.B. Polyethylen-
glykol und Polytetramethylenglykole unterschiedlichen
Polymerisationsgrades.

15 Beispiele für geeignete Handelsprodukte sind Hosta-
phan[®], Melinex[®] und Hostadur[®], Ultradur[®].

20 Als Beispiel für ein geeignetes Handelsprodukt auf
Polyurethanbasis sei Elastolan[®] der Firma BASF AG
genannt.

Unter Haftvermittlern sollen im Gegensatz zu Klebstof-
fen feste haftvermittelnde Kunststoffe verstanden wer-
den, die zusammen mit dem thermoplastischen Kunst-
25 stoff coextrudiert werden und auf der Innenseite des
coextrudierten Kunststofffilms zu einer Haftvermittler
schicht ausgebildet werden.

30 Als Haftvermittler können sowohl Copolymere, Terpoly-
mere, Pfropfcopolymere und Ionomere sein, mit der Maß-
gabe, daß sie Carboxyl- oder Anhydridgruppen oder
Gruppen, die zu Carboxylgruppen hydrolysierbar sind,
aufweisen und daß der Schmelzindex der Polymeren ge-
35 messen bei 190°C und einer Belastung von 2,16 kg zwi-
schen 0,1 und 30 g/10 min, bevorzugt zwischen 0,2 und
25 g/10 min und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und
20 g/10 min liegt.

1

Geeignete Co- bzw. Terpolymere sind herstellbar durch Copolymerisation von Ethylen mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Maleinsäure und Fumarsäure, den entsprechenden Anhydriden oder den entsprechenden Estern oder Halbestern mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkoholrest wie z.B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl- und 2-Ethylhexylester der aufgeführten Säuren. Ebenfalls einsetzbar sind auch die entsprechenden Salze der aufgeführten Carbonsäuren, etwa die Natrium-, Kalium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Zink- und Ammoniumsalze. Bevorzugt eingesetzt werden die Carbonsäuren und ihre Anhydride.

5

10

15

Weiterhin können bei der Copolymerisation noch weitere, mit Ethylen und den ungesättigten Carbonylverbindungen copolymerisierbare Monomere eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Alphaolefine mit 3 bis 10 C-Atomen, Vinylacetat und Vinylpropionat.

20

Die Mengen der eingesetzten Monomeren werden dabei so gewählt, daß das entsprechende Polymer einen Carboxylgruppengehalt von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, aufweist und daß der Gehalt an Ethyleneinheiten im Polymer bis zu 99,9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 75 und 95 Gew.-%, beträgt.

25

Geeignete Pfropfcopolymere sind herstellbar durch Pfropfung von mindestens einem Polymeren aus der Gruppe der Polyolefine mit bis 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, mindestens eines Monomeren aus der Gruppe der α,β -ungesättigten Carbonsäuren, deren Anhydride, deren Estern oder Salzen in Gegenwart oder Abwesen-

30

35

1 heit von Peroxiden. Beispiele von geeigneten Polyole-
finen sind die bereits bei der Beschreibung der Deck-
schichten dieser Beschreibung aufgeführten Polyole-
5 fine. Beispiele für geeignete Carbonylverbindungen
sind die oben bei der Beschreibung der Haftvermittler
auf Copolymerbasis aufgeführten Carbonylverbindungen.

Die als Haftvermittlerschicht eingesetzten Ionomeren
10 sind herstellbar durch die bereits oben beschriebene
Copolymerisation von Ethylen und ggf. weiteren Monome-
ren mit Salzen α , β -ungesättigten Carbonsäuren oder
durch partielle Neutralisation von den bereits oben
beschriebenen carbonsäurehaltigen Co-, Ter- und
15 Pfropfpolymeren mit Salzen, Oxiden und Hydroxiden von
Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Calcium, Zink
und Ammonium. Die Neutralisation kann in der Schmelze
oder in der Lösung durchgeführt werden. Die Menge an
basischer Verbindung wird dabei so gewählt, daß der
20 Neutralisationsgrad des Polymers zwischen 0,1 und
99 %, bevorzugt zwischen 0,1 und 75 % und ganz beson-
ders bevorzugt zwischen 0,1 und 40 % liegt.

Es kommen auch Haftvermittler auf Polyurethanbasis in
25 Frage.

Sowohl die Haftvermittlerschicht als auch die thermo-
plastische Kunststoffschicht können noch übliche Addi-
tive wie z.B. innere und äußere Gleitmittel, Anti-
30 blockmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmen-
te, Kristallisationshilfsmittel und dergleichen ent-
halten. Diese Additive werden in den für die Herstel-
lung, Verarbeitung, Konfektionierung und Anwendung
notwendigen Mengen in Form von Pulver, Puder, Perlen
35 oder einem direkt in dem entsprechenden Polymer einge-
arbeiteten Konzentrat eingesetzt. Nähere Angaben zu

1

den üblicherweise eingesetzten Mengen und Beispiele für geeignete Additive sind beispielsweise dem Gächter-Müller, Kunststoffadditive, Carl-Hanser Verlag zu entnehmen. Bevorzugt werden diese Additive in die thermoplastische Kunststoffschicht eingearbeitet.

5

10

15

20

Die ggf. verwendeten Klebstoffe werden vorzugsweise durch Auftragen aus Lösungen oder Dispersionen in Wasser oder organischen Lösungsmitteln aufgebracht. Die Lösungen oder die Dispersionen haben in der Regel einen Klebstoffgehalt von etwa 5 bis 60 Gew.-%. Die aufgebrachte Klebstoffmenge beträgt in der Regel etwa 1 bis 10 g/m² Fläche. Besonders geeignete Klebstoffe sind die synthetischen Klebstoffe, bestehend aus thermoplastischen Harzen wie Celluloseester, Celluloseether, Alkyl- oder Acrylester, Polyamide, Polyurethane und Polyester, aus wärmehärtenden Harzen wie Epoxyharzen, Harnstoff/Formaldehydharzen, Phenol/Formaldehydharzen und Melamin-Formaldehydharzen oder aus synthetischen Kautschuken.

25

Die vorliegende Erfindung betrifft auch mehrere Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metall-Kunststoff-Verbunde.

30

35

So ist ein Herstellungsverfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus thermoplastischem Kunststoff und metallischem Pulver extrudiert wird und die entstandene Kunststoffolie mittels einer Klebeschicht auf das Metallblech aufkaschiert wird. Weiterhin kann aber auch die Mischung aus thermoplastischem Kunststoff und metallischem Pulver zusammen mit einem Haftvermittler coextrudiert werden. Bei diesem Vorgang wird auf der Innenseite des Metallpulver enthaltenden Kunststofffilms eine Haftvermittlerschicht ausgebildet. Anschließend wird die erhaltene Kunststoffolie auf ein Metallblech auflaminiert.

- 1
Darüber hinaus ist aber auch ein Verfahren zur Herstellung der Metall-Kunststoff-Verbunde möglich, bei dem der thermoplastische Kunststoff zusammen mit einer Mischung aus Haftvermittler und metallischem Pulver coextrudiert wird, ein Metallblech aufgeheizt wird und die Kunststoffolie auf das Metallblech auflaminiert wird.
- 5
Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung ein Herstellungsverfahren von Metall-Kunststoff-Verbunden, bei dem die durch Extrusion erhaltene Kunststoffolie mittels einer Klebeschicht, welche das Metallpulver enthält, auf das Metallblech aufkaschiert wird.
- 10
Die Verfahren zur Herstellung der mit einer Kunststoffolie beschichteten Metallbleche sind allgemein bekannt, so daß an dieser Stelle darauf nicht näher eingegangen werden muß.
- 15
Bezüglich geeigneter Klebstoffe und Haftvermittler wird auf die zuvor beschriebenen Klebstoffe und Haftvermittler verwiesen.
- 20
Die erfindungsgemäßen Kunststoffolien und Metall-Kunststoff-Verbunde weisen auch ohne biaxiale Orientierung der Kunststofffilme hervorragende Barriere-Eigenschaften, d.h. eine geringe Lichtdurchlässigkeit, eine geringe Wasserdampf- und Gasdurchlässigkeit auf. Sie sind daher hervorragend geeignet für die Verpackung von Lebens- und Genußmitteln, wobei sie bevorzugt zur Verpackung oxidationsempfindlicher Lebens- und Genußmittel verwendet werden.
- 25
Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:
- 30
35

1 Beispiel 1

Polypropylen-Granulat (Novolen 3225 MCX der BASF AG) wird mit 0,1, 0,5, 1, 2, 4, 6, 8 und 10 Gew.-%

5 Aluminiumpulver, bezogen auf das Gesamtgewicht von Polypropylen und Al-Pulver, vermischt (Vorsicht: Explosionsgefahr) und bei ca. 180°C Walzentemperatur (Zweiwalzengerät) aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Mischungen werden zu Folien verpreßt und mittels
10 eines 2K-Polyurethan-Klebers oder eines Haftvermittlers (Haftvermittler auf Basis mit Maleinsäureanhydrid gefropf. Polypropylen) auf Weißblech auflaminiert und zu Konservendosen oder Deckeln gestanzt.

15 Die Dicke der Folien wurde variiert und beträgt 30, 50, 100, 200 µm.

20 Es werden mehrere Konservendosen bzw. Deckel, die ein- oder beidseitig mit Folie beschichtet sind, hergestellt und mit verschiedenen Lösungen, wie z.B. NaCl-, Essig-, NaCl- und Essig-, Milchsäure-Lösung, Tierfutter (Shappi, Sheba), Tomatenmark u.ä. gefüllt und verschlossen. Die Konservendosen werden bei 121°C
25 30 Minuten lang oder bei 130°C 1 Stunde lang sterilisiert, geöffnet und anschließend wird auf Marmorierung (Schwarzfärbung des Metalls) bzw. werden eventuell auftretende Korrosionserscheinungen untersucht.

30 Ergebnis: Bei allen Versuchen wird keine Marmorierung bzw. werden keine Korrosionserscheinungen festgestellt, während bei den entsprechenden Versuchen ohne Aluminiumpulver deutliche Marmorierungserscheinungen erkennbar sind.

35

1 Beispiel 2:

Es wird verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß das Aluminiumpulver nicht mit dem Polypropylen-Granulat vermischt wird, sondern mit Hilfe eines automatischen Pulverdosiervers der Polypropylen-schmelze während der Extrusion zudosiert wird. Bei dieser Verfahrensweise ist eine Explosion ausgeschlossen. Die Ergebnisse bezüglich Marmorierung bzw. Korrosionserscheinungen entsprechen den Ergebnissen aus
10 Beispiel 1.

Beispiel 3:

15 Es wird verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß an Stelle des Polypropylens Novolen 3225 MCK der BASF AG eine 1 : 1-Mischung aus dem Polypropylen Novolen 1100 und Novolen 1125 (beide von der Firma BASF AG) verwendet wird.
20

Die Ergebnisse hinsichtlich Marmorierung bzw. Korrosion entsprechen den Ergebnissen aus Beispiel 1 und 2.

25 Beispiel 4

Es werden Monofolien und aus mehreren Schichten bestehende Coexfolien hergestellt, wobei als Trägermaterial das Polyethylen Lupolen[®] (BASF AG), das Polypropylen Novolen[®] 1100 und 1125 (1 : 1; Fa. BASF AG),
30 das Polyamid Ultramid[®] (BASF AG), des Polybutylente-

35

1

rephthalat Ultradur[®] B (BASF AG) sowie Mischungen bei den Coexfolien eingesetzt werden. Als Haftvermittler wird das unter der Handelsbezeichnung Lucalen[®]

5

(BASF AG) bekannte Material zusammen mit dem Trägermaterial coextrudiert. Aluminiumpulver wird in Anteilen von 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0 und 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Trägermaterial und Aluminiumpulver bzw. von Haftvermittler und Aluminiumpul-

10

ver, sowohl in die Trägerschichten als auch in die Haftvermittler eingearbeitet. Die auf Weißblech aufblanchierten Folien werden jeweils zu Konservendosen gestanzt. Die Konservendosen werden mit den in Beispiel 1 genannten Lösungen gefüllt und verschlossen. Die Dosen wurden bei 121°C 30 Minuten lang oder bei 130°C 1 Stunde lang sterilisiert, geöffnet und auf Marmorierung bzw. Korrosionserscheinungen untersucht.

15

20

Ergebnis: Bei allen Versuchen wird keine Marmorierung bzw. werden keine Korrosionserscheinungen festgestellt, während bei entsprechenden Versuchen ohne Aluminium deutliche Marmorierungserscheinungen feststellbar sind.

25

30

35

1 Patentansprüche

- 5 1. Anorganische Füllstoffe enthaltende thermoplastische Kunststoffolie, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffolie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.
- 10
- 15 2. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit einem Metallblech verbundene thermoplastische Kunststoffolie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von thermoplastischem Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.
- 20
- 25 3. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine thermoplastische Kunststoffolie mit einem Metallblech verbindende Haftvermittlerschicht mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Haftvermittler und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.
- 30

35

- 1 4. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunst-
stoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine
zwischen einem Metallblech und einer Kunststofffo-
lie angeordnete Klebeschicht mindestens
5 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen
auf das Gesamtgewicht der Mischung von Füllstoff
und dem Festkörpergewicht der Klebeschicht, eines
oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus
10 Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und
Manganpulver, enthält.
5. Thermoplastische Kunststoffolie oder
Metall-Kunststoff-Verbund nach Anspruch 1, 2, 3
oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere
15 Teilchengröße des metallischen Pulvers im Bereich
von 5 bis 20 μm liegt.
6. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen
Kunststoffolie nach Anspruch 1 oder 5, dadurch ge-
20 kennzeichnet, daß die Mischung aus dem thermopla-
stischen Kunststoff und dem metallischen Pulver
extrudiert wird.
7. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunst-
stoff-Verbundes nach Anspruch 2 oder 5, dadurch
25 gekennzeichnet, daß entweder die Mischung aus
thermoplastischem Kunststoff und metallischem
Pulver extrudiert wird und die erhaltene
Kunststoffolie mittels einer Klebeschicht auf das
30 Metallblech aufkaschiert wird oder die Mischung
aus thermoplastischem Kunststoff und metallischem
Pulver zusammen mit einem Haftvermittler
coextrudiert wird, das Metallblech aufgeheizt
wird und die Kunststoffolie auf das Metallblech
35 auflaminiert wird.

- 1 8. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunststoff-
Verbundes nach Anspruch 3 oder 5, dadurch
gekennzeichnet, daß ein thermoplastischer
Kunststoff zusammen mit einer Mischung aus
5 Haftvermittler und metallischem Pulver
coextrudiert wird, das Metallblech aufgeheizt
wird und die Kunststoffolie auf das Metallblech
auflaminiert wird.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunst-
stoff-Verbundes nach Anspruch 4 oder 5, dadurch
gekennzeichnet, daß die durch Extrusion erhaltene
Kunststoffolie mittels einer das Metallpulver
enthaltenden Klebeschicht auf das Metallblech auf-
15 kaschiert wird.
- 20 10. Verwendung der thermoplastischen Kunststoffolie
noch Anspruch 1 oder 5 zur Herstellung von Ver-
packungsbehältern.
- 25 11. Verwendung der Metall-Kunststoff-Verbunde nach An-
spruch 2, 3, 4 oder 5 zur Herstellung von Ver-
packungsbehältern.

30

35

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 5. April 1993 (05.04.93) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1,6 und 10 gestrichen;
weitere Ansprüche geändert und neu numeriert als Ansprüche 1-8 (3 Seiten)]

- 10 1. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit einem Metallblech verbundene thermoplastische Kunststoffolie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von thermoplastischem Kunststoff und
15 Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.
- 20 2. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine eine thermoplastische Kunststoffolie mit einem Metallblech verbindende Haftvermittlerschicht mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%,
25 bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Haftvermittler und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.
- 30 3. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine zwischen einem Metallblech und einer Kunststoffolie angeordnete Klebeschicht mindestens
35 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen

5 auf das Gesamtgewicht der Mischung von Füllstoff
und dem Festkörpergewicht der Klebeschicht, eines
oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus
Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und
Manganpulver, enthält.

10 4. Metall-Kunststoff-Verbund nach Anspruch 1, 2 oder
3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teil-
chengröße des metallischen Pulvers im Bereich von
5 bis 20 μm liegt.

15 5. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunst-
stoff-Verbundes nach Anspruch 1 oder 4, dadurch
gekennzeichnet, daß entweder die Mischung aus
thermoplastischem Kunststoff und metallischem
Pulver extrudiert wird und die erhaltene
Kunststoffolie mittels einer Klebeschicht auf das
Metallblech aufkaschiert wird oder die Mischung
aus thermoplastischem Kunststoff und metallischem
20 Pulver zusammen mit einem Haftvermittler
coextrudiert wird, das Metallblech aufgeheizt
wird und die Kunststoffolie auf das Metallblech
auflaminiert wird.

25 6. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunststoff-
Verbundes nach Anspruch 2 oder 4, dadurch
gekennzeichnet, daß ein thermoplastischer
Kunststoff zusammen mit einer Mischung aus
Haftvermittler und metallischem Pulver
30 coextrudiert wird, das Metallblech aufgeheizt
wird und die Kunststoffolie auf das Metallblech
auflaminiert wird.

35 7. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunst-
stoff-Verbundes nach Anspruch 3 oder 4, dadurch

gekennzeichnet, daß die durch Extrusion erhaltene Kunststoffolie mittels einer das Metallpulver enthaltenden Klebeschicht auf das Metallblech aufkaschiert wird.

5

8. Verwendung der Metall-Kunststoff-Verbunde nach Anspruch 1 bis 4 zur Herstellung von Verpackungsbehältern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl. ⁵ C08K 3/08, B32B 27/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl. ⁵ C08K B32B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB, A, 1408981 (MONSANTO LIMITED), 8 October 1975 (08.10.75), claims 1-18	1,5,6,10
Y	---	2-4,7-9,11
Y	EP, A2, 0199228 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 29 October 1986 (29.10.86), claims 1,9 and 10	2-4,7-9,11
X	---	
X	GB, A, 1598724 (PLM AB), 23 September 1981 (23.09.81), page 1, line 61 - page 2, line 2	1,6,10
X	---	
X	CA, A, 1043931 (DU PONT OF CANADA LIMITED), 5 December 1978 (05.12.78), claims 1 and 7	1,10

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
5 February 1993 (05.02.93)		18 February 1993 (18.02.93)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

08/01/93

International application No.

PCT/EP 92/02546

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB-A-	1408981	08/10/75	NONE		
EP-A2-	0199228	29/10/86	DE-A-	3514569	23/10/86
			DE-A-	3681321	17/10/91
GB-A-	1598724	23/09/81	AT-B-	363331	27/07/81
			DE-A-	2819767	16/11/78
			FR-A,B-	2390344	08/12/78
			JP-A-	54016282	06/02/79
			NL-A-	7805170	15/11/78
			SE-B-	414486	04/08/80
			SE-A-	7705605	14/11/78
			US-A-	4427122	24/01/84
CA-A-	1043931	05/12/78	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ernationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02546

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: C08K 3/08, B32B 27/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: C08K B32B

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WORLD PATENTS INDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB, A, 1408981 (MONSANTO LIMITED), 8 Oktober 1975 (08.10.75), Ansprüche 1-18	1,5,6,10
Y	---	2-4,7-9,11
Y	EP, A2, 0199228 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 29 Oktober 1986 (29.10.86), Ansprüche 1,9 and 10	2-4,7-9,11
X	GB, A, 1598724 (PLM AB), 23 September 1981 (23.09.81), Seite 1, Zeile 61 - Seite 2, Zeile 2	1,6,10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam angenommen ist

"B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theoreme angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

5 Februar 1993

18.02.93

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Jack Hedlund

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CA, A, 1043931 (DU PONT OF CANADA LIMITED), 5 Dezember 1978 (05.12.78), Ansprüche 1 und 7 --- -----	1,10.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
 Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
 08/01/93

Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP 92/02546

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB-A-	1408981	08/10/75	KEINE		
EP-A2-	0199228	29/10/86	DE-A-	3514569	23/10/86
			DE-A-	3681321	17/10/91
GB-A-	1598724	23/09/81	AT-B-	363331	27/07/81
			DE-A-	2819767	16/11/78
			FR-A,B-	2390344	08/12/78
			JP-A-	54016282	06/02/79
			NL-A-	7805170	15/11/78
			SE-B-	414486	04/08/80
			SE-A-	7705605	14/11/78
			US-A-	4427122	24/01/84
CA-A-	1043931	05/12/78	KEINE		